第 28 卷 第 2 期 2016年 3 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.2 Mar. 2016

磷酸盐封孔处理对铝合金阳极氧化膜耐蚀性能的影响

刘 莉[1] 张 鲲[1,2] 骆晓伟[1] 宁淑红[1] 董立新[1] 刘 艳[1,2] 陈 辉[1,2]

1. 西南交通大学材料科学与工程学院 成都 610031;
2. 西南交通大学 四川省先进焊接及表面工程技术研究中心 成都 610031

摘要：为进一步提高铝合金阳极氧化膜的耐蚀性能，采用磷酸盐对其进行封孔处理。利用电化学阻抗谱(EIS)分析该封孔处理对阳极氧化膜耐蚀性能的影响规律，并与常规沸水封孔和铈盐封孔进行比较。实验结果表明，磷酸盐封孔处理后可在阳极氧化膜表面形成约为15 μm厚的致密磷酸盐涂层，与常规沸水和铈盐封孔处理相比，磷酸盐封孔处理的阳极氧化膜具有更好耐蚀性和时效性。该方法可为阳极氧化膜封孔处理提供一种新途径。

关键词：阳极氧化膜　耐蚀性　电化学阻抗　磷酸盐封孔
中图分类号：TG174.4　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2016)02-0129-06

Effect of Aluminum Phosphate Sealing Treatment on Corrosion Resistance of Anodic Oxide Films on Al-alloys

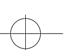
LIU Li[1], ZHANG Kun[1,2], LUO Xiaowei[1], NING Shuhong[1], DONG Lixin[1], LIU Yan[1,2], CHEN Hui[1,2]

1. School of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China;
2. Research Center of Sichuan Advanced Welding and Surface Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China

Abstract: Anodic oxide films on Al-alloys were sealed by aluminum phosphate to further improve their corrosion resistance. Electrochemical impedance spectroscope (EIS) was used to study the effect of the sealing treatment on corrosion resistance of the anodic oxide films in comparison with those sealed with boiling water and cerium salt solution respectively. The results showed that, the aluminum phosphate coating was formed on the anodic oxide film sealed with aluminum phosphate, and it could provide the anodic oxide film the best corrosion resistance superior to those sealed with boiling water and cerium salt solution. Furthermore, the effectiveness of the aluminum phosphate treatment could last longer than that of sealing treatmants with boling water and cerium salt solution. This method could be a new sealing treatment for anodic oxide film on Al-alloys.

Key words: anodizing, corrosion resistance, EIS, aluminum phosphate sealing

定稿日期：2015-05-06
基金项目：国家自然科学基金项目 (51201144)，中国博士后科学基金项目 (2013M542288)和中央高校基本科研业务费科技创新项目 (SWJTU11CX051) 资助
作者简介：刘莉，女，1990年生，硕士生
通讯作者：张鲲，E-mail：zhangkun_2000@163.com，研究方向为材料表面与腐蚀防护
DOI：10.11903/1002.6495.2015.129



1 前言

铝铜合金具有较高的机械强度，广泛应用于机械制造和航空航天工业等领域[1]。由于这类铝合金的耐蚀性较差，常需采用阳极氧化及后续封孔处理来满足对耐蚀性方面的要求[2,3]，阳极氧化工艺已较为成熟，目前的研究重点集中于后续的封孔处理。工业上常采用沸水封孔、重铬酸盐封孔以及氟化镍为主体的冷封孔。由于上述3种方法分别具有能耗大、致癌、不环保等缺点，因此，有必要开发绿色、低能耗且工艺稳定的封孔工艺。目前已开发出一些效果显著的绿色封闭工艺，主要包括水解盐封孔法、稀土封孔法和溶胶-凝胶封孔法。叶秀芳等[4]用醋酸镁作为封孔剂的主要成分，对铝阳极氧化膜进行了封孔研究。李国强等[5]、赵景茂等[6]将铝合金阳极氧化膜置于铈盐溶液中进行封孔处理以提高其抗腐蚀性能。Thim等[7]、周琦等[8]分别利用SiO_2溶胶和对铝溶胶 (SEM) 对铝合金阳极氧化膜进行封孔处理，发现溶胶颗粒进入膜层孔内起到了封孔作用。

其中，稀土封孔法的效果较好，其封孔质量与重铬酸封孔法相当。但是稀土封孔法和沸水封孔、重铬酸封孔、氟化镍一样，当氧化膜受到轻微损伤时易遭受腐蚀，同时，某些封孔物质在潮湿环境中可能被漂洗而失去封孔效果。因此，开发封孔效果优异且时效性较好的封孔处理工艺具有重大意义。磷酸铝是一种无毒、环保且用途广泛的涂层材料，在抗高温氧化领域极具应用潜力。有研究表明[9]，使用磷酸铝对热喷涂氧化铝涂层进行封孔处理，可以显著提高涂层的耐蚀及抗高温氧化性能。然而，利用磷酸铝对铝合金阳极氧化膜进行封孔处理以提高其耐蚀性的相关报道迄今尚未发现。

因此，本文将深入研究磷酸盐封孔处理对铝合金阳极氧化膜耐蚀性的影响规律。并将其与常规沸水封孔和铈盐封孔进行对比。

2 实验方法

本研究选用2024铝合金取样，其化学成分 (质量分数，%) 为：Cu 4.41，Mg 1.492，Mn 0.572，Fe 0.288，Si 0.157，Zn 0.088，Al 余量。取样尺寸为30 mm×15 mm×4 mm。

铝合金阳极氧化的电解液配方为：草酸40 g/L，磺基水杨酸2 g/L，磷酸二氢钠8 g/L。所用化学药品均为分析纯。

具体制备工艺为：2024铝合金用砂纸打磨→水洗→碱性化学除油 (40 g/L NaOH，30 s)→去离子水洗→出光 (30%HNO_3，30 s)→去离子水洗→冷风吹干→草酸阳极氧化 (氧化电压为45~60 V，阳极氧化时间为120 min，温度为10 ℃)→去离子水洗→冷风吹干。

采用磷酸二氢铝进行封孔处理。该封孔材料的合成方法为：将质量比为1∶4.2的氢氧化铝和磷酸在85 ℃下混合搅拌至澄清，加入一定的去离子水至所需要的浓度 (本文所用浓度为10%)。采用刷涂法进行封孔处理。具体工艺为：用小刷子均匀的刷到氧化膜上，自然风干后，将试样放入鼓风干燥箱内在室温~250 ℃下热处理30 min。重复上述步骤至需要的层数，本研究处理次数为4次。

本研究选取沸水和铈盐封孔处理作为封孔效果参比。沸水封孔是将阳极氧化膜置于沸腾的去离子水中封孔30 min。铈盐封孔的溶液组成为：硝酸铈6 g/L，过氧化氢3 g/L。溶液pH值为4.4。将制备好的氧化膜置于上述铈盐封孔液中，在30 ℃下，封孔处理90 min。

采用JSM-7001F/JEOL型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和VK-9700型激光共聚焦显微镜观察氧化膜的表面和截面形貌。采用CS310型电化学工作站测试氧化膜在3.5%NaCl溶液中电化学阻抗谱，分析阳极氧化膜的抗腐蚀性能。其中，待测试样为工作电极，饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为辅助电极。试样留出1 cm^2作为测试区域，其余部分用硅胶封装。激励信号为正弦波，测试频率范围为10^5~10^{-2} Hz，测试温度为室温。

3 结果与分析

3.1 形貌

图1a和b分别为阳极氧化膜经磷酸盐封孔前后的截面图。从图中可以看出阳极氧化膜界面较平整，阳极氧化膜厚度大约为8 μm。而磷酸盐封孔后，在阳极氧化膜表面形成了一层磷酸盐涂层，约为15 μm厚。

图1c和d分别为在混合酸电解液获得的阳极氧化膜经磷酸盐封孔前后的表面形貌图。从图1c中可以看出，阳极氧化膜表面存在大量孔洞，其尺寸为10~20 nm。磷酸盐封孔后，阳极氧化膜表面形成的磷酸盐涂层致密，未发现孔洞。

3.2 封孔前后阳极氧化膜的腐蚀行为

图2a和b分别为未封孔阳极氧化膜和磷酸盐封孔阳极氧化膜在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后的电化学行为。根据文献[13]可知，Bode图中$|Z|$的不同部分反映了不同的阳极氧化膜层参数，高频部分反映阳极氧化膜多孔层的电容和溶液的电阻，低频部分反映阻挡层的电容和电阻，而中频部分则反映了多孔层的电阻。对于未封孔的阳极氧化膜，多孔

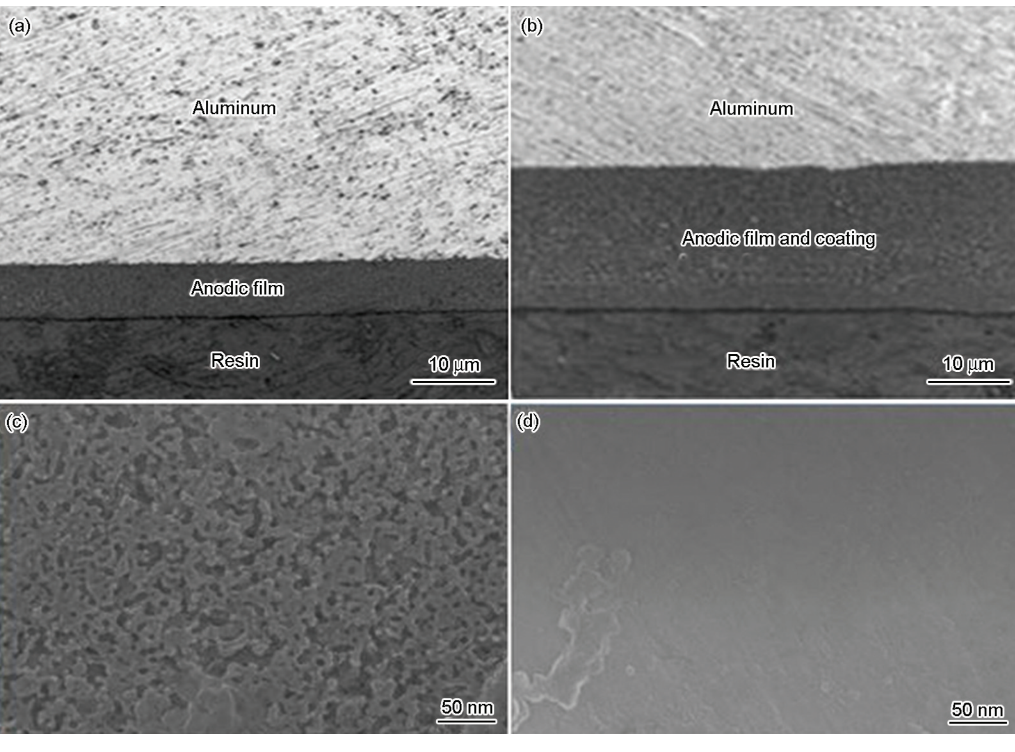


图1 阳极氧化膜封孔前后表面形貌及截面图

Fig.1 Morphologies of anodic films: (a) cross-section without sealing, (b) cross-section with aluminum phosphate sealing, (c) surface without sealing, (d) surface with aluminum phosphate sealing

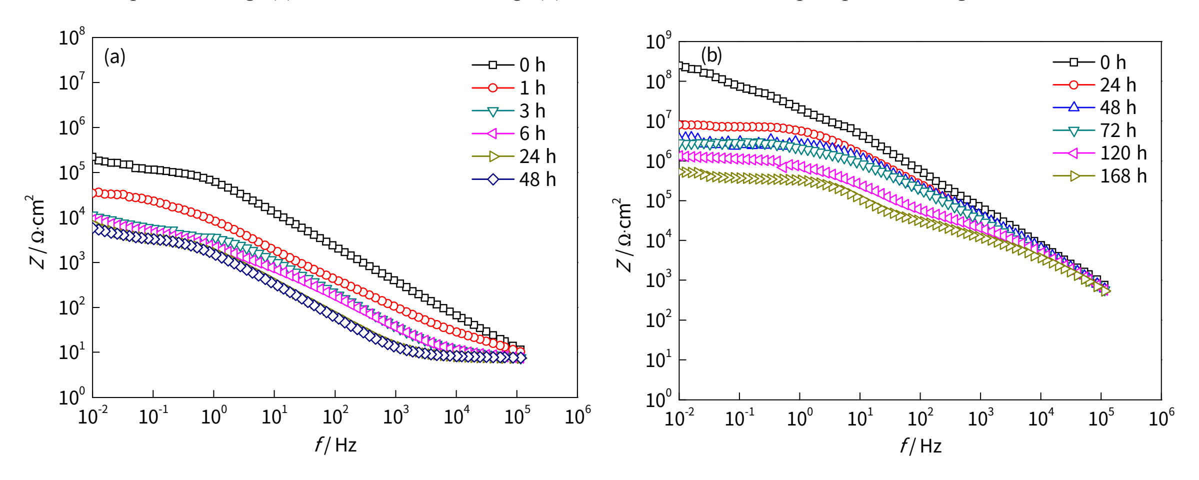


图2 未封孔处理及封孔处理的氧化膜在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig.2 Electrochemical behavior in 3.5%NaCl solution of the oxide films without sealing (a) and sealed with aluminum phosphate (b)

层内电解液导电率很高，此时检测不到多孔层的信息 (或者检测到的信息很弱)。由于多孔层的孔密度越大，腐蚀介质越容易经过未封孔的多孔层达到阻挡层，因此通过阻抗谱上低频处的电阻 (即阻挡层的电阻) 来评价未封闭氧化膜的耐蚀性。从图中可以看出，未浸泡时，未封孔阳极氧化膜和磷酸盐封孔阳极氧化膜低频处的阻抗值分别为2×10^5和2×10^8 Ω·cm²，封孔后阳极氧化膜的阻抗值提高3个数量级，即磷酸盐封孔处理显著提高了阳极氧化膜的抗腐蚀性能。在浸泡过程中，随着浸泡时间的延长，阳极氧化膜的阻抗值降低，即其抗腐蚀性能下降。未封孔的阳极氧化膜在浸泡48 h后，其阻抗值降至10^3~10^4 Ω·cm²，而经过磷酸盐封孔处理后的阳极氧化膜在浸泡至168 h后，其阻抗值为10^5~10^6 Ω·cm²，氧化膜仍具有较好的抗腐蚀性能。从图3中可以看出，浸泡至48 h后，未封孔阳极氧化膜表面腐蚀加剧，腐蚀区域连成片，出现较深的孔洞，并且在此处腐蚀产物堆积隆起；至240 h时，阳极氧化膜局部区域腐蚀并脱落，露出基体，氧化膜失去保护作用。而磷酸盐封孔后的阳极氧化膜在浸泡至48 h时其表面

无明显变化；浸泡240 h后，未被完全覆盖的腐蚀坑处腐蚀略有加剧，氧化膜大部分区域仍完好，具有良好的抗腐蚀性能。

铝合金阳极氧化膜在3.5%NaCl溶液中的腐蚀主要为孔蚀[10]，这与Cl^-的腐蚀机理有关。Cl^-优先吸附在氧化膜的较薄区域或缺陷部分，如裂纹处或第二相处，然后向膜内迁移并与阳极氧化膜结合，生成$Al(OH)Cl_2$，$AlCl_3$等过渡性化合物。随后Cl^-扩散至基体，使金属变成活化状态，成为阳极，而未被破坏的阳极氧化膜表面仍为钝态，成为阴极。由于阴极较大，阳极较小，造成阳极电流密度很大，形成蚀孔，蚀孔很快发展并延伸。

磷酸盐粘结剂一般可以通过两种方式产生粘结作用：一是由于化学反应而达到粘结效果；一是形成对粘结表面具有一定附着性能的致密磷酸铝而产生附着粘结[11]。对铝合金阳极氧化膜的封孔主要是后者作用的结果。在氧化膜表面涂覆一层磷酸二氢铝时，由于磷酸二氢铝溶液的浸渗作用，一部分溶液进入膜孔内，未进入膜内的磷酸二氢铝则沉积在膜层表面，在氧化膜表面形成一层磷酸铝涂层。在热处理过程中，随着温度不断升高，磷酸二氢铝脱水固化，并析出晶体，结晶的磷酸铝在膜孔内不断长大，将膜孔堵住[12]。阳极氧化膜表层的磷酸二氢铝在热处理过程中则形成一层致密的磷酸铝涂层，可以将阳极氧化膜与腐蚀介质隔开。这样，在表层磷酸铝的保护以及膜内磷酸铝的封孔作用下，Cl^-向膜内扩散受到阻碍，因此封孔后的阳极氧化膜抗腐蚀性能较好。

3.3 与常用封孔工艺的对比

图4为经不同封孔处理后的铝合金阳极氧化膜在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱。Hitzig等[13]的研究表明，电化学阻抗谱的中频部分反映多孔层的电阻，而多孔层电阻越大，侵蚀性离子进入氧化膜越困难，膜层的封孔效果越好。因此，本实验利用各试样在100 Hz处的阻抗值对各试样的抗腐蚀性能进行评价。从图中可以看出，铈盐封孔后的氧化膜约为2573 Ω·cm²，沸水封孔后的氧化膜约为1×10^4 Ω·cm²，磷酸盐封孔的氧化膜约为$5\sim6\times10^5$ Ω·cm²。由此可

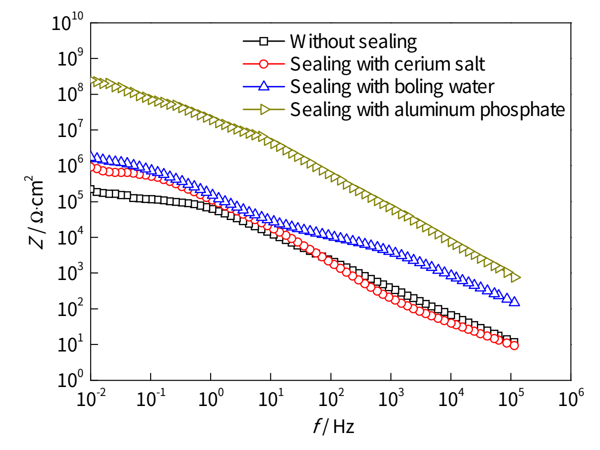


图4 不同封孔处理的氧化膜在3.5%NaCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 4 Electrochemical behavior of the oxide films sealing with different methods in 3.5% NaCl

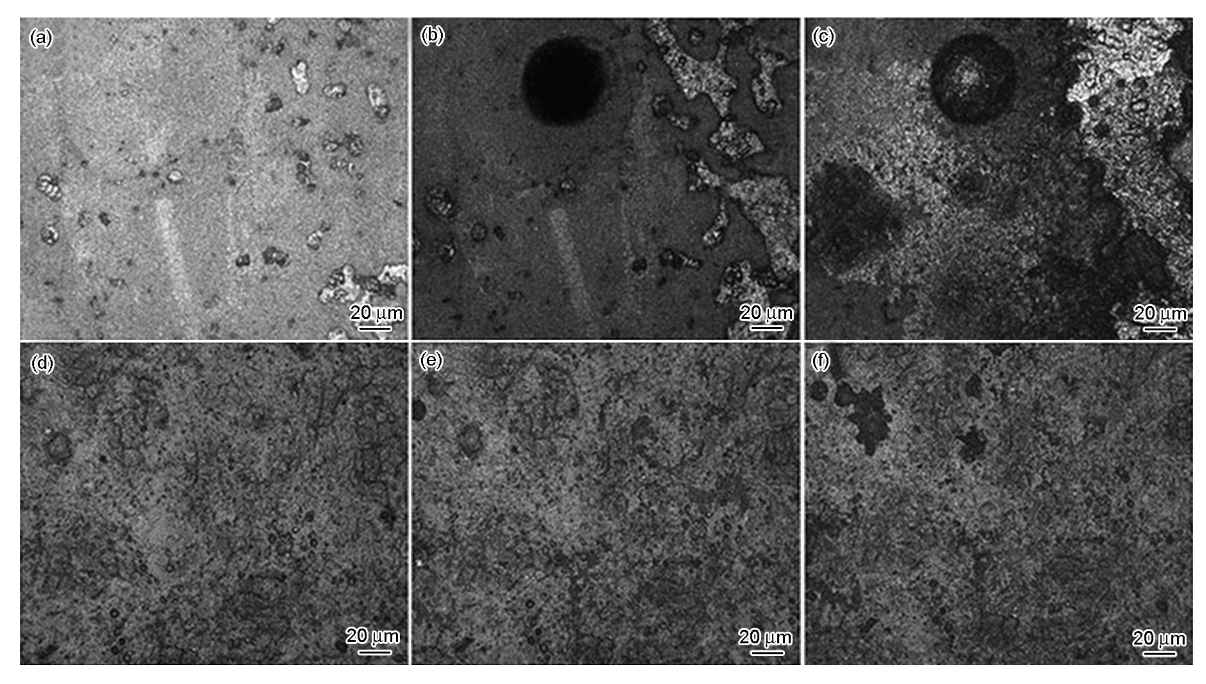


图3 磷酸盐封孔前后的阳极氧化膜在3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间的表面形貌

Fig.3 Morphologies of the oxide films in the 3.5%NaCl solution without sealing (a~c) and sealed with aluminum phosphate (d~f) at 24 h (a, d), 48 h (b, e) and 240 h (c, f)

知，经磷酸盐封孔的氧化膜抗腐蚀性能最好；沸水封孔后的氧化膜的中频阻抗值比未封孔氧化膜提高了近一个数量级，氧化膜的抗腐蚀性能大大提高；在铈盐溶液中封孔后的氧化膜中频处的阻抗值与未封孔的氧化膜相近，对氧化膜抗腐蚀性能的提高不明显，在试验所采用的封孔工艺中，其封孔效果最差。

图5a~c分别为经铈盐封孔、沸水封孔和磷酸盐封孔后的氧化膜的表面形貌图。从图中可以看出，铈盐封孔和沸水封孔后的氧化膜表面仍存在大量腐蚀坑，这是因为铈盐封孔和沸水封孔主要是依靠在膜孔内沉积 $Ce(OH)_3$ 和水合勃姆体而实现对多孔层的物理封堵，而2系铝合金阳极氧化后在铜富集区会形成尺寸较大的腐蚀坑，封孔产物 $Ce(OH)_3$ 和水合勃姆体不能有效的修复此类大尺寸腐蚀坑，因此氧化膜的耐蚀性提高不大。磷酸盐封孔的机理为在阳极氧化膜表面形成磷酸盐涂层，该涂层可有效地覆盖阳极氧化膜的大尺寸腐蚀坑。已有文献显示，在对等离子喷涂氧化膜进行磷酸铝封孔时，磷酸铝粘结剂可有效地渗入涂层300 μm深处[5]，即磷酸铝具有优良的渗透性。因此，多次涂覆过程中，磷酸二氢铝溶液能渗入之前形成的涂层中，可将上一次涂层中由于热处理而形成的裂纹覆盖。因此，磷酸盐封孔处理的阳极氧化膜表现出优异的耐蚀性能。

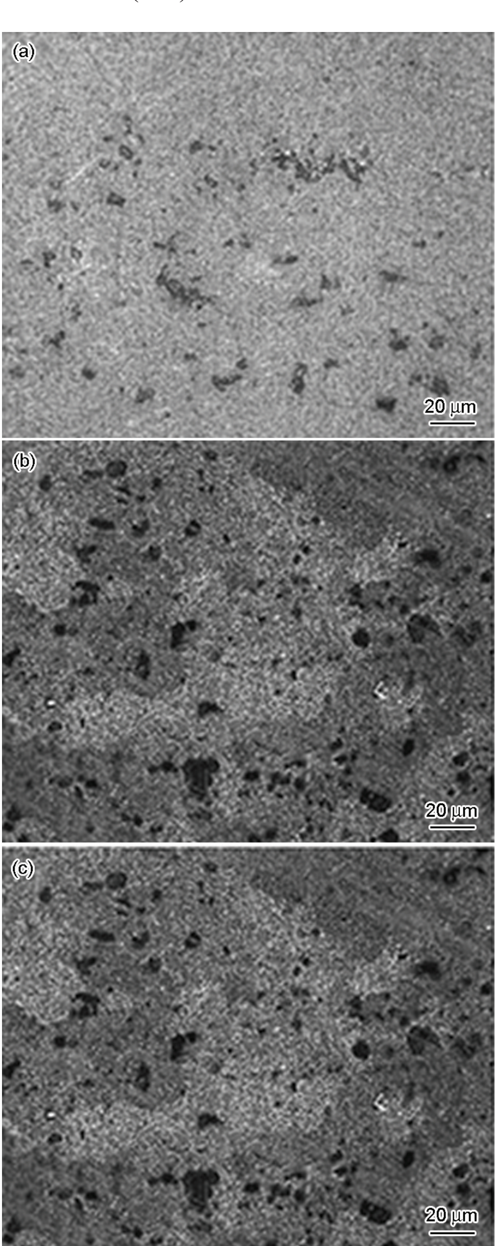


图5 不同封孔处理的氧化膜的表面形貌

Fig.5 Morphologies of oxide films sealed with different methods: (a) sealing with cerium salt, (b) sealing with boiling water, (c) sealing with aluminum phosphate

封孔处理技术可以大大地提高铝合金的抗腐蚀性能，经封孔后的铝合金阳极氧化膜的耐蚀性应能保持长期的时效性，因此对封孔效果的时效性的研究具有重要的意义。采用浸泡实验，将封孔后的铝合金阳极氧化膜置于3.5%NaCl溶液中浸泡不同时间后取出并测试其在3.5%NaCl溶液中的电化学行为，并运用ZsimpWin软件及图6所示的等效电路分析氧化膜多孔层的阻抗值在浸泡过程中的变化。其中，R_s 代表溶液的电阻，R_p、C_p 分别为多孔层的电阻和电容，R_b、C_b 分别为阻挡层的电阻和电容。可以通过多孔层阻抗值的变化来评价阳极氧化膜在浸泡过程中的抗腐蚀性能的变化 (图7)，进而评价各封孔效果的时效性。

如图7所示，经磷酸盐封孔和沸水封孔试样的 R_p 值在一定范围内随着氧化膜浸泡时间的延长逐渐减小。而铈盐封孔处理的氧化膜，随着浸泡时间的延长，R_p 值先降低后升高，然后又出现降低现象。这可能是由于浸泡过程中氧化膜的多孔层局部溶解，OH^- 浓度升高，此时多孔层中可能存在的部分在封孔过程中未发生转变的 Ce^{3+} 将与 OH^- 作用，在膜孔内沉积 $Ce(OH)_3$，堵住部分微孔，使得氧化膜的阻抗值有所上升，但仍然低于磷酸盐封孔处理的阳极氧化膜。从图中可看出，磷酸盐封孔处理的阳极氧化膜在整个浸泡周期内的 R_p 值均高于浸泡相同时间的沸水封孔和铈盐封孔处理的阳极氧化膜。由此可

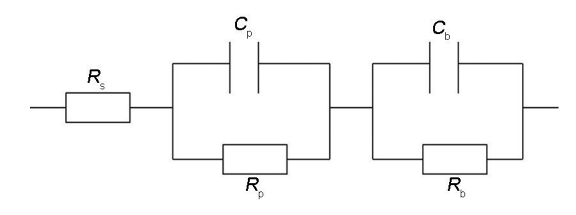
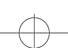


图6 封孔后的氧化膜电化学阻抗谱的等效电路[14]

Fig.6 Equivalent circuit of the oxide film with sealing treatment



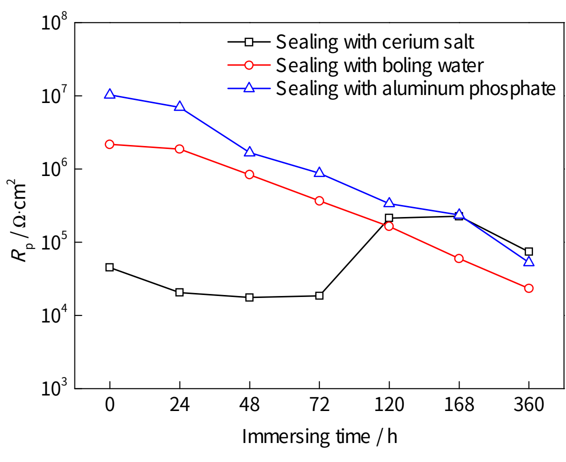


图7 不同封孔处理后的氧化膜在3.5%NaCl溶液中浸泡过程中R_p的变化

Fig.7 Variation R_p *vs* immersion time for sealed anodic films with different sealing methods

以说明与其他封孔工艺相比，磷酸盐封孔处理对氧化膜抗腐蚀性能的提高效果最好，同时，还具有优良的时效性，在较长时间范围内对氧化膜抗腐蚀性能的提高均有效。

4 结论

(1) 经4次10%磷酸铝涂覆封孔后可在铝合金阳极氧化膜表面形成约为15 μm厚的致密磷酸盐涂层。

(2) 磷酸盐封孔处理可显著提高铝合金阳极氧化膜的抗蚀性能，其封孔效果优于常用的沸水封孔和铈盐封孔。

(3) 磷酸盐封孔处理具有优异的时效性，可为阳极氧化膜封孔处理提供一种新途径。

参考文献

[1] 崔继红, 蔡建平, 贾成厂. 盐雾环境下高强度铝合金的点蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30: 197

[2] 朱祖芳. 铝合金阳极氧化与表面处理技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[3] 付宇, 侯明, 明平文等. 铝合金表面处理新工艺 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20: 65

[4] 叶秀芳, 陈东初, 潘学著等. 6063铝合金阳极氧化膜无镍封孔工艺的优化 [J]. 轻合金加工技术, 2014, 12: 51

[5] 李国强, 李荻, 李久青等. 铝合金阳极氧化膜上阴极电解沉积的稀土铈转化膜 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(1): 23

[6] 赵景茂, 霍品, 赵旭辉等. 脉冲电场下铝阳极氧化膜铈盐封闭的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 323

[7] Thim G P, Oliveira M A S, Oliveira E D A, et al. Sol-gel silica film preparation from aqueous solutions for corrosion protection [J]. J. Non-Cryst. Solids, 2000, 273: 124

[8] 周琦, 贺春林, 才庆魁等. 铝合金阳极氧化膜的勃姆石溶胶封闭 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1385

[9] Vippola M, Ahmaniemi S, Vuoristo P, et al. Microstructural study of aluminum phosphate-sealed, plasma-sprayed chromium oxide coating [J]. J. Therm. Spray Technol., 2002, 11(2): 253

[10] 赵鹏辉, 左禹, 赵景茂. 几种Al合金阳极氧化膜的孔蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(2): 82

[11] Vippola M, Vuoristo P, Lepistö T, et al. AEM study of aluminum phosphate sealed plasma sprayed Al_2O_3 and Cr_2O_3 coatings [J]. J. Mater. Sci. Lett., 2003, 22(6): 463

[12] 王政阅. 磷酸盐耐热涂层的制备及固化机理的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2007

[13] Hitzig J, Jüttner K, Lorenz W J, et al. AC-impedance measurements on porous aluminium oxide films [J]. Corros. Sci., 1984, 24 (11): 945

[14] Lopez V, Otero E, Bautista A, et al. Sealing of anodic films obtained in oxalic acid baths [J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 124(1): 76

